제7장 3차원 슈뢰딩거 방정식과 수소 원자
(Three Dimensional Schrödinger Equation and Hydrogen Atom)

이 장에서는 지금까지 다뤄왔던 1차원 슈뢰딩거 방정식을 3차원으로 확장하였을 때의 표현을 알아본다. 정확하게 간단히 풀릴 수 있는 직각좌표에서의 예들을 분석하고, 이어 우리가 앞에서 보어모형을 통하여 계산했던 수소원자의 에너지 준위를 구면좌표에서 슈뢰딩거 방정식을 써서 구해보자.

7.1 슈뢰딩거 방정식의 3차원 표현
(Schrödinger Equation in Three Dimensions)

시간에 의존하지 않는 하밀토니안 H 의 3차원에서의 표현은 통상 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$H = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + V(\vec{x})$$

이를 직각좌표계에서 생각하면 운동량 연산자가 다음과 같이 표현되므로

$$\vec{p} = \hat{i}\,p_x + \hat{j}\,p_y + \hat{k}p_z = \hat{i}\,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} + \hat{j}\,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} + \hat{k}\,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$$

시간에 무관한 슈뢰딩거 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^{\,2} + V(\vec{x})\right)\psi(\vec{x}) = E\,\psi(\vec{x})$$

직각좌표계에서의 라플라시안(Laplacian) $\vec{\nabla}^{\,2}$ 은 $\vec{\nabla}^{\,2} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 로 아주 간결하게 주어진다. 일반적으로 3차원 슈뢰딩거 방정식에서 위치에너지가 각 좌표의 함수들로 분리되어 표현될 수 있는 경우 우리는 그 해를 변수분리 방법을 사용하여 비교적 쉽게 구할 수 있다. 즉 위치에너지가 $V(\vec{x}) = V(x) + V(y) + V(z)$ 로 표현 가능하면, 파동함수를 $\psi(\vec{x}) = X(x)\,Y(y)\,Z(z)$ 로 써서 슈뢰딩거 방정식을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + (V(x) + V(y) + V(z))\right]X(x)\,Y(y)\,Z(z) = E\,X(x)\,Y(y)\,Z(z)$$

위식의 양변을 $\psi(\vec{x}) = X(x)\,Y(y)\,Z(z)$ 로 나누어주면 위식은 다음과 같이 된다.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} + \frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2}\right) + V(x) + V(y) + V(z)\right] = E$$

여기서 $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}\right) + V(x)\right] = E_x$, $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2}\right) + V(y)\right] = E_y$, 그리고 $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2}\right) + V(z)\right] = E_z$ 로 표시하면 $E_x + E_y + E_z$ 는 임의의 x, y, z 에 대하여 항상 상수 E 가 되어야 하므로 E_x, E_y, E_z 는 각각 상수가 되어야 한다.
즉, 우리는 다음과 같은 세 개로 분리된 방정식을 얻는다.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X(x)}{dx^2}+V(x)X(x) = E_x X(x),$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y(y)}{dy^2}+V(y)Y(y) = E_y Y(y),$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z(z)}{dz^2}+V(z)Z(z) = E_z Z(z).$$

여기서 $E_x+E_y+E_z=E$ 를 만족한다.

이처럼 변수분리 방법으로 풀 수 있는 간단한 예로써 우리는 3차원 상자나 3차원 단순 조화떨개를 생각할 수 있다. 이제 직각좌표계에서 이러한 각각의 경우에서 슈뢰딩거 방정식의 해를 변수분리 방법을 통하여 구하여 보도록 하겠다.

• 3차원 상자 (3-dimensional box)

입자가 $0<x<a$, $0<y<b$, $0<z<c$ 의 영역 내에서만 존재한다면 우리는 입자가 다음과 같은 위치에너지로 주어지는 3차원 상자 안에 있다고 할 수 있을 것이다.

$$V(\vec{x})=\begin{cases}0, & \text{for } 0<x<a,\ 0<y<b,\ 0<z<c\\ \infty, & \text{otherwise}\end{cases}$$

$0<x<a$, $0<y<b$, $0<z<c$ 의 영역 외에서는 입자가 존재하지 않으므로 파동함수가 영이 될 것이다. 그러므로 슈뢰딩거 방정식은 위의 범위를 갖는 상자 내에서는 위치에너지가 영인 자유입자의 슈뢰딩거 방정식이 될 것이다.

즉,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi(\vec{x})=E\psi(\vec{x}),\quad \text{for } 0<x<a,\ 0<y<b,\ 0<z<c$$

위에서처럼 $\psi(\vec{x})=X(x)Y(y)Z(z)$로 쓰고 양변을 $\psi(\vec{x})=X(x)Y(y)Z(z)$로 나누어 주면 위 방정식은 변수분리가 되어 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}+\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2}+\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2}\right) = E,\quad \text{for } 0<x<a,\ 0<y<b,\ 0<z<c$$

위 식이 모든 x, y, z 에 대해서 성립하려면, 좌변의 각각의 항은 상수가 되어야 하고, 그 합이 E 가 되어야 한다. 그래서 좌변의 각 항들을 처음부터 차례로 상수 E_x, E_y, E_z 로 놓으면 위 방정식은 다음의 세 방정식을 만족하면서

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X(x)}{dx^2} = E_x X(x),\quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y(y)}{dy^2} = E_y Y(y),\quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z(z)}{dz^2} = E_z Z(z),$$

$E_x+E_y+E_z=E$ 의 관계를 만족하는 것과 동등하여 진다. 그리고 상자 내부에서만 입자가 존재할 수 있으므로, 상자 벽에서 파동함수는 영이 되어야 한다.

즉, $\psi(\vec{x})=X(x)Y(y)Z(z)$는 $x=0,a;\ y=0,b;\ z=0,c$ 에서 영이 되어야 한다.

이는 $X(0)=X(a)=Y(0)=Y(b)=Z(0)=Z(c)=0$ 이 되어야 함을 의미한다.

이러한 방정식들과 경계조건들은 각각 $0<x<a$, $0<y<b$, $0<z<c$ 의 영역을 갖는 1차원 상자들을 각 방향으로 겹쳐놓은 것과 같다.

그러므로 $k_x^2\equiv\frac{2mE_x}{\hbar^2}$, $k_y^2\equiv\frac{2mE_y}{\hbar^2}$, $k_z^2\equiv\frac{2mE_z}{\hbar^2}$ 로 놓으면,

각각의 방정식은 다음과 같이 되고,

$$\frac{d^2X(x)}{dx^2}+k_x^2\,X(x)=0\,,\quad \frac{d^2Y(y)}{dy^2}+k_y^2\,Y(y)=0\,,\quad \frac{d^2Z(z)}{dz^2}+k_z^2\,Z(z)=0\,,$$

여기서 위의 경계조건들 $X(0)=X(a)=Y(0)=Y(b)=Z(0)=Z(c)=0$ 을 적용하면 1차원 상자에서와 마찬가지로 $k_x=\frac{n_x\pi}{a}$, $k_y=\frac{n_y\pi}{b}$, $k_z=\frac{n_z\pi}{c}$ 의 관계를 얻게 된다. 여기서 n_x, n_y, n_z 는 정수들로 자연수이다. 즉, 우리는 변수 분리된 각각의 함수에 대해 다음의 해를 얻는다.

$$X(x)=A\sin\frac{n_x\pi x}{a}\,,\quad n_x=1,2,3,\cdots$$

$$Y(y)=B\sin\frac{n_y\pi y}{b}\,,\quad n_y=1,2,3,\cdots$$

$$Z(z)=C\sin\frac{n_z\pi z}{c}\,,\quad n_z=1,2,3,\cdots$$

여기서 A, B, C 등은 규격화 상수이며 $n_x=0$ 등이 포함되지 않은 이유는 1차원 상자에서와 마찬가지로 파동함수 자체가 영이 되기 때문에 입자가 존재하지 않음을 의미하게 되기 때문이다. 규격화 상수들도 1차원에서와 같은 방법으로 구하면,

$A=\sqrt{\frac{2}{a}}$, $B=\sqrt{\frac{2}{b}}$, $C=\sqrt{\frac{2}{c}}$ 를 얻는다.

그러므로 3차원 상자에서의 고유함수는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z)=\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{abc}}\sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b}\sin\frac{n_z\pi z}{c}\,.$$

여기서 $n_x=1,2,3,\cdots,\ n_y=1,2,3,\cdots,\ n_z=1,2,3,\cdots$ 이다.

그리고 고유에너지는 $E_x=\frac{\hbar^2k_x^2}{2m}=\frac{n_x^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ 등의 관계를 쓰면

$$E=E_x+E_y+E_z=\frac{\hbar^2(k_x^2+k_y^2+k_z^2)}{2m}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

를 얻는다.

• 3차원 단순 조화떨개 (3-dimensional simple harmonic oscillator)

3차원 단순 조화떨개의 해밀토니안은 스프링 상수가 모든 방향으로 균일하다면 다음과 같이 주어진다.

$$H=\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}+\frac{1}{2}k\vec{x}^{\,2}=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+\frac{1}{2}k(x^2+y^2+z^2)$$

여기서 진동수 $w=\sqrt{\frac{k}{m}}$ 로 주어지므로 위 해밀토니안은 각 방향에서의 1차원 단순 조화떨개 하밀토니안의 합으로 쓸 수 있다.

$$H=\frac{p_x^2}{2m}+\frac{1}{2}mw^2x^2+\frac{p_y^2}{2m}+\frac{1}{2}mw^2y^2+\frac{p_z^2}{2m}+\frac{1}{2}mw^2z^2$$

그러므로 슈뢰딩거 방정식은 $\psi(\vec{x})=\phi_x(x)\phi_y(y)\phi_z(z)$ 로 쓰면 다음과 같이 주어지고,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+\frac{1}{2}mw^2(x^2+y^2+z^2)\right]\phi_x(x)\phi_y(y)\phi_z(z) = E\,\phi_x(x)\phi_y(y)\phi_z(z),$$

양변을 $\psi(\vec{x}) = \phi_x(x)\phi_y(y)\phi_z(z)$ 로 나누어주면, 다음의 변수분리 형태가 된다.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\phi_x}\frac{d^2\phi_x}{dx^2}+\frac{1}{\phi_y}\frac{d^2\phi_y}{dy^2}+\frac{1}{\phi_z}\frac{d^2\phi_z}{dz^2}\right)+\frac{1}{2}mw^2(x^2+y^2+z^2)\right] = E\ ,$$

좌변이 임의의 x, y, z 에 대해 상수 E 가 되려면, 다음의 x, y, z 에 각각 의존하는 함수들이 독립적으로 상수가 되어야 한다.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\phi_x}\frac{d^2\phi_x}{dx^2}\right)+\frac{1}{2}mw^2x^2\right] = E_x\ ,$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\phi_y}\frac{d^2\phi_y}{dy^2}\right)+\frac{1}{2}mw^2y^2\right] = E_y\ ,$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\phi_z}\frac{d^2\phi_z}{dz^2}\right)+\frac{1}{2}mw^2z^2\right] = E_z\ .$$

여기서 주어진 상수들은 $E_x + E_y + E_z = E$ 를 만족한다.
위의 각 식들은 3장에서 살펴보았던 1차원 단순 조화떨개의 슈뢰딩거 방정식과 같음을 우리는 곧 알 수 있다.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}mw^2x^2\psi = E\psi$$

1차원의 경우처럼, $\alpha \equiv \sqrt{\frac{mw}{\hbar}}$ 로 놓고, $[x,p_x]=i\hbar$, $[y,p_y]=i\hbar$, $[z,p_z]=i\hbar$ 의 교환관계에 유의하여,

$$a=\frac{\alpha}{\sqrt{2}}(x+\frac{i}{mw}p_x),\ a^\dagger=\frac{\alpha}{\sqrt{2}}(x-\frac{i}{mw}p_x),$$

$$b=\frac{\alpha}{\sqrt{2}}(y+\frac{i}{mw}p_y),\ b^\dagger=\frac{\alpha}{\sqrt{2}}(y-\frac{i}{mw}p_y),$$

$$c=\frac{\alpha}{\sqrt{2}}(z+\frac{i}{mw}p_z),\ c^\dagger=\frac{\alpha}{\sqrt{2}}(z-\frac{i}{mw}p_z)$$

로 정의하면 해밀토니안은 다음과 같이 쓸 수 있고,

$$H=\frac{\hbar w}{2}\left(a^\dagger a+aa^\dagger+b^\dagger b+bb^\dagger+c^\dagger c+cc^\dagger\right)$$

연산자 $a, a^\dagger$ 등은 다음의 교환관계를 만족한다.

$$[a,a^\dagger]=1,\ [b,b^\dagger]=1,\ [c,c^\dagger]=1$$

그러므로 해밀토니안은 다음과 같이 각각의 고유함수를 갖는

$$N_x\phi_{n_x}=n_x\phi_{n_x},\ \ N_y\phi_{n_y}=n_y\phi_{n_y},\ \ N_z\phi_{n_z}=n_z\phi_{n_z},\ \ \text{for}\ n_x, n_y, n_z = 0,1,2,3,\cdots,$$

각 방향의 수 연산자들 $N_x = a^\dagger a$, $N_y = b^\dagger b$, $N_z = c^\dagger c$ 로 다음과 같이 표현된다.

$$H = \hbar w (N_x + N_y + N_z + \frac{3}{2})$$

그러므로 고유 에너지는 다음과 같이 주어지며,

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \hbar w (n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}), \quad \text{for } n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, 3, \cdots$$

그 고유함수는 $\psi_{n_x, n_y, n_z}(\vec{x}) = \phi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y)\phi_{n_z}(z)$ 로 주어진다.

여기서 연산자 $a, a^\dagger$ 는 각 방향의 고유함수들을 각각 내리거나 올리는 역할을 하여 $a\phi_{n_x} = \sqrt{n_x}\,\phi_{n_x - 1}$, $a^\dagger \phi_{n_x} = \sqrt{n_x + 1}\,\phi_{n_x + 1}$ 내림연산자와 올림연산자로 정의할 수 있음은 1차원의 경우와 동일하다. 마찬가지로 $b, b^\dagger$ 와 $c, c^\dagger$ 에 대해서도 동일한 관계가 성립한다.

$$b\phi_{n_y} = \sqrt{n_y}\,\phi_{n_y - 1}, \quad b^\dagger \phi_{n_y} = \sqrt{n_y + 1}\,\phi_{n_y + 1},$$

$$c\phi_{n_z} = \sqrt{n_z}\,\phi_{n_z - 1}, \quad c^\dagger \phi_{n_z} = \sqrt{n_z + 1}\,\phi_{n_z + 1}.$$

여기서 주목할 점은 $n_x + n_y + n_z = 0$ 인 바닥상태(ground state)를 제외하고는 항상 겹침상태들(degenerate states)이 존재한다는 점이다. 예컨대 1차 들뜬상태(1st excited state)의 경우는 $n_x + n_y + n_z = 1$ 이 되면 되는데, 이 경우에는 다음의 세 가지 겹침상태들이 존재하게 된다.

$(n_x = 1, n_y = 0, n_z = 0)$, $(n_x = 0, n_y = 1, n_z = 0)$, $(n_x = 0, n_y = 0, n_z = 1)$.